

27. Dez. 2000  
PCT/EP00/08568



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 197 53 456 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

**C 08 L 71/02**

C 08 L 71/14  
C 08 G 65/32  
C 08 G 65/22  
C 08 K 5/16  
C 08 K 5/34  
C 08 K 5/42  
C 08 K 3/16  
C 08 J 3/24  
C 09 J 171/00  
C 09 D 171/00  
C 09 K 3/10

// A61K 6/10

⑯ Anmelder:

ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE

⑯ Vertreter:

Abitz & Partner, 81679 München

⑯ Erfinder:

Eckhardt, Gunther, Dr., 82346 Andechs, DE; Wanek, Erich, Dr., 86916 Kaufering, DE; Lechner, Günther, Dr., 82237 Wörthsee, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

|    |              |
|----|--------------|
| DE | 43 06 997 A1 |
| DE | 41 38 586 A1 |
| DE | 39 32 989 A1 |
| DE | 38 05 482 A1 |
| DE | 37 28 216 A1 |
| DE | 32 46 654 A1 |
| US | 41 67 618    |
| US | 36 34 400    |
| US | 34 53 242    |

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Zweikomponente, kationisch aushärtende Zubereitungen auf der Basis von Aziridinopolyethern und deren Verwendung

⑯ Die Erfindung betrifft zweikomponentige kationisch aushärtende Zubereitungen auf der Basis von Aziridinopolyethern, bestehend aus einer Katalysatorkomponente und einer Basiskomponente, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Katalysatorkomponente enthält:  
(A) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer Säure, und/oder  
(B) 0,01 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Azidiriumsalzes einer Säure,  
(C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels für die Bestandteile (A) und (B),  
(D) 0 bis 80 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente, bezogen sind, und die Basiskomponente enthält:  
(E) 5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches von N-Alkylaziridinopolyethern mit Iminoäquivalentmassen von 160 bis 5000 g/Mol,  
(F) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer die kationische Polymerisation verzögern Verbindung,  
(G) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer die Gesamtmiischung hydrophobierenden Verbindung,  
(H) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyols,  
(I) 0 bis 50 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen,...

**DE 197 53 456 A 1**

DE 197 53 456 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft zweikomponentige, kationisch aushärtende Zubereitungen auf Basis von Aziridino-Polyethern, sowie die Verwendung solcher Zubereitungen für das Abformen, Abdichten, Vergießen und Verkleben. Die Erfindung betrifft insbesondere zweikomponentige Zubereitungen, die nach Mischung zur Herstellung sehr präziser dentaler Abformungen geeignet sind.

Es ist seit langem bekannt, daß N-Alkylaziridinverbindungen unter Einwirkung von sauer wirkenden Verbindungen im Zuge einer kationischen Polymerisation aushärten können (H. Bestian, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), XII/1 (1958)).

Die Verwendung von neutralen Schwefelsäure- oder Sulfonsäureestern als Startersubstanzen ist in der DE-C-888 170 beschrieben.

In der DE-C-914 325 wird die Verwendung von Oxonium-, Ammonium- und Sulfoniumsalzen als Startersubstanzen vorgeschlagen.

Eine zusammenfassende Darstellung der für die kationische Polymerisation von Aziridinoverbindungen verwendeten Startersubstanzen ist in O.C. DERMER, G. E. HAM, "Ethyleneimine and other Aziridines" Academic Press (1969) enthalten.

Als prinzipiell geeignete Polymerisationsauslöser haben sich demnach eine große Anzahl von Verbindungsklassen und Verbindungen erwiesen. In der praktischen Anwendung der kationischen Polymerisation von Aziridinopolyethern ist es aber sehr schwierig, den gewünschten Abbindungsverlauf mit ausreichend langer Verarbeitungszeit und schneller

Endaushärtung einzustellen.

Dieses Ziel kann durch die Verwendung von speziellen Trisalkylsulfoniumsalzen erreicht werden.

Nachteilig bei der Verwendung von Sulfoniumsalzen als Startersubstanzen ist der unangenehme Geschmack.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine durch kationische Polymerisation aushärtbare, N-Alkylaziridinoverbindungen enthaltende Zubereitung zur Verfügung zu stellen, bei deren Einsatz kein unangenehmer Geschmack feststellbar ist, wobei der Aushärtungsverlauf auf die Erfordernisse der Verarbeitung einstellbar sein muß.

Gelöst wird diese Aufgabe erfahrungsgemäß durch eine zweikomponentige, kationisch aushärtende Zubereitung auf Basis von Aziridinopolyethern, bestehend aus einer Katalysatorkomponente und einer Basiskomponente, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Katalysatorkomponente enthält:

- 30 (A) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer Säure und/oder
  - (B) 0,01 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Aziridiniumsalzes einer Säure,
  - (C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels für die Bestandteile (A) und (B),
  - (D) 0 bis 80 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiernmitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen,
- 35 (E) 5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches von N-Alkylaziridinopolyethern mit Iminoäquivalentmassen von 160 bis 5000 g/Mol,
- 40 (F) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer die kationische Polymerisation verzögernden Verbindung,
- (G) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer die Gesamtviskosität hydrophobierenden Verbindung,
- (H) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyols,
- (I) 0 bis 50 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiernmitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen,

45 wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Basiskomponente bezogen sind; und wobei die Komponenten getrennt gelagert und zur Verarbeitung in einem Gewichtsverhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 5 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 10 und besonders bevorzugt von 1 : 5 miteinander gemischt werden.

Für den Einsatz als Säure gemäß Bestandteil (A) kommen eine große Anzahl von Verbindungsklassen und sauren Verbindungen in Betracht.

Prinzipiell sind sowohl organische als auch anorganische Säuren geeignet. Die Geschwindigkeit der Härtungsreaktion zeigt neben anderen Abhängigkeiten auch eine deutliche Abhängigkeit von der Säurestärke. So zeichnen sich sehr starke Säuren wie Hexafluoroantimonsäure, Hexafluorophosphorsäure oder Tetrafluoroborsäure durch hohe Geschwindigkeiten der kationischen Polymerisation aus. Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten werden auch von Sulfonsäuren, wie beispielsweise 4-Toluolsulfonsäure, 4-Phenolsulfonsäure, 4-Brombenzolsulfonsäure, 4-Chlorbenzolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Naphthalin-2-sulfonsäure und Alkansulfonsäuren erreicht. Die Verwendung von Phosphonsäuren, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure und Propylphosphonsäure ist ebenfalls möglich.

Der Einsatz von polymeren Säuren, wie Polyvinylphosphonsäure, Polyacrylsäure, Copolymersäuren, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid mit anderen Monomeren ist prinzipiell möglich, wenn es gelingt, einen lagerstabilen Verteilungszustand dieser Polymeren in der Katalysatorkomponente zu erreichen.

Weiterhin können auch gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren, wie beispielsweise Propionsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Benzoësäure, Phenyllessigsäure, Zitronensäure, Maleinsäure, Adipinsäure, o-Chlorbenzoësäure oder Umlösungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen und Säureanhydriden, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid eingesetzt werden. Die erfahrungsgemäßen Zubereitungen enthalten als Bestandteil

65 (A) mindestens eine Säure; die Verwendung von mehreren Säuren ist möglich und kann zur Einstellung der Abbindeverlaufs zweckmäßig sein.

Insbesondere hat sich als vorteilhaft erwiesen, Gemische aus Säuren mit stark unterschiedlichen Säurestärken einzusetzen.

# DE 197 53 456 A 1

Die Säuren gemäß Bestandteil (A) werden entweder gemeinsam mit den als Bestandteil (B) verwendeten Aziridiniumverbindungen oder ohne Zusatz dieser Verbindungen eingesetzt. Für den Fall der gemeinsamen Verwendung von Säuren gemäß Bestandteil (A) und Aziridiniumsalzen entsprechend Bestandteil (B) können die Säuren und die Salze das gleiche oder unterschiedliche Anionen besitzen, wobei die Auswahl der Anionen vom gewünschten Härtungsverlauf abhängt. 5

Prinzipiell sind als Anionen geeignet Sulfat, Alkylsulfonat, Arylsulfonat, Perchlorat, Chlorid, Bromid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Hexafluoroarsenat sowie Tetrakis(pentafluorophenyl)borat. Die Verwendung von Alkylsulfonaten und Arylsulfonaten ist bevorzugt.

Der Bestandteil (A) wird in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente, eingesetzt. 10

Die als Bestandteil (B) allein oder in Verbindung mit Bestandteil (A) einzusetzenden Aziridiniumverbindungen sind beispielsweise durch Umsetzung von N-Alkylaziridinoverbindungen mit den ausgewählten Säuren zugänglich. Dabei kann durch die Wahl der Säure, der Iminoäquivalentmasse und der Anzahl der Aziridinogruppen pro Molekül der Aziridinoverbindung die Aktivität des Aziridiniumderivates im Zuge der kationischen Wachstumsreaktion eingestellt werden. 15

Es sind beispielsweise Alkylsulfonsäuren mit 1 bis 30 C-Atomen im Alkylrest, Arylsulfonsäuren mit 6 bis 30 C-Atomen im Arylrest, Tetrafluoroborsäure, Hexafluorophosphorsäure, Hexafluoroantimonsäure, Tetrakis(pentafluorophenyl)borsäure als Säuren geeignet.

Als Säuren für die Umsetzung der Aziridinoverbindung zu Aziridiniumverbindungen sind 4-Toluolsulfonsäure und Tetrafluoroborsäure bevorzugt.

Günstige Ergebnisse hinsichtlich des Aushärteverlaufs sind mit den als Bestandteil (B) einzusetzenden Verbindungen erreichbar, wenn sie Iminoäquivalentmassen von 160 bis 4000 g/Mol besitzen und 1 bis 4 N-Alkylaziridinogruppen pro Molekül der umzusetzenden Aziridinoverbindung enthalten.

Je nach angestrebtem Härtungsverlauf und insbesondere in Abhängigkeit von der gewünschten Verarbeitungszeit kann die Konzentration des Bestandteils (B) in weiten Grenzen variiert werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Auswahl der Säuren nach Bestandteil (A) und/oder der Aziridiniumverbindungen nach Komponente (B) in Verbindung mit den beschriebenen Basiskomponenten und insbesondere in Verbindung mit den ausgesuchten Verzögerern gemäß Bestandteil (F) in einfacher Weise die Einstellung einer ausreichend langen Verarbeitungszeit und einer akzeptablen Mundentnahmzeit möglich ist. 25

Die Einstellung einer ausreichend langen Verarbeitungszeit bei Raumtemperatur von 2 bis 4 Minuten und einer Mundentnahmzeit von 5 bis 7 Minuten nach Mischbeginn war bisher nur unter Verwendung von Trialkylsulfoniumsalzen mit dem Nachteil des unangenehmen Geschmacks möglich. 30

Im Fall von Aziridiniumverbindungen, hergestellt aus Aziridinoverbindungen mit sehr hohen Iminoäquivalentmassen, kann die Katalysatorkomponente vollständig aus den Aziridiniumverbindungen ggf. mit einem geringen Zusatz von Verdünnungsmitteln oder Modifikatoren bestehen.

Der Bestandteil (B) wird in Mengen von 0,01 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente, eingesetzt. 35

Als inertes Verdünnungsmittel entsprechend Bestandteil (C) werden Polyetherpolyole, wie beispielsweise Polypropylenglykole oder Mischpolyetherole mit Tetrahydrofuran- und bzw. oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, Polyesterpolyole, wie beispielsweise Polycaprolactondiole und Polycaprolactontriole, Polycarbonatdiole, aliphatische Ester, Öle, Fette, Wachse, aliphatische Kohlenwasserstoffe, araliphatische Kohlenwasserstoffe sowie ein- oder mehrfunktionelle Ester von ein- oder mehrbasischen Säuren, wie beispielsweise Phthalsäure oder Zitronensäure, oder Ester oder Amide von Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren verwendet. 40

Der Bestandteil (C) wird in Mengen von 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente, eingesetzt.

Der Katalysatorkomponente wie auch der Basiskomponente können Modifikatoren, entsprechend den Bestandteilen (D) bzw. (I), in einem weiten Konzentrationsbereich zugesetzt werden. Die Bestandteile (D) bzw. (I) werden in Mengen von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente bzw. Basiskomponente, eingesetzt.

Diese Modifikatoren sind meist feinteilige Füllstoffe wie Alumosilikate, Kieselsäuren, Quarzmehl, Calciumcarbonat, Wollastonit, Glimmernmehl und Diatomeenerde sowie Farbstoffe und Pigmente, deren Zusatz eine bessere Beurteilung der Mischgüte ermöglicht. Thixotropiemitte wie feindisperse Kieselsäuren und andere das Fließverhalten beeinflussende Zusätze wie polymere Eindicker, weiterhin oberflächenaktive Substanzen zur Einstellung des Anfließverhalten sowie Geruchsstoffe und Geschmacksstoffe. 50

Als Bestandteil (E) der Basiskomponente werden Gemische von N-Alkylaziridinopolyethern verwendet, wobei die Iminoäquivalentmassen von 160 bis 5000 g/Mol variiert werden können, die Anzahl der N-Alkylaziridinogruppen zwischen 1 und 4 pro Molekül variiert werden kann und das Gemisch der N-Alkylaziridinopolyether überwiegend aus einer homologen Reihe gleichartiger Polyetherderivate besteht. 55

Bevorzugt werden Gemische von N-Alkylaziridinopolyethern eingesetzt, die zumindest zu 60% aus Polyetherverbindungen bestehen, die mindestens zwei Aziridinogruppen tragen. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Gemische von N-Alkylaziridinopolyethern verwendet, die zumindest zu 5% aus Polyetherverbindungen, die mindestens 3 Aziridinogruppen enthalten, bestehen.

Als Polyethergrundkörper sind solche mit Tetrahydrofuran- und/oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten einsetzbar.

Bevorzugt besteht das Gemisch der N-Alkylaziridinopolyether aus Mischpolyetherderivaten von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, eingebaut in einem molaren Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 5, bevorzugt von 1 : 3 bis 1 : 4. 65

Der Bestandteil (E) wird in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basiskomponente, eingesetzt.

Zur Einstellung des gewünschten Abbindeverlaufs in Verbindung mit den Bestandteilen (A) und (B) der Katalysator-

# DE 197 53 456 A 1

komponente enthalten die erfundungsgemäßen Zubereitungen gemäß Bestandteil (F) mindestens eine die kationische Polymerisation verzögernde Verbindung. Prinzipiell verzögern aninische oder alkalische Substanzen die kationische Polymerisation der N-Alkylaziridinoverbindungen und sie können sie auch vollständig unterbinden. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung von Alkalimetallverbindungen und Erdalkaliverbindungen eine ausreichende Verzögerung nach erfolgter Mischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente zur Einstellung der gewünschten Verarbeitungszeit bei Raumtemperatur im Bereich von zwei bis vier Minuten erreichbar ist, aber nach dieser eingesetzten Verarbeitungszeit, d. h. meist nach Einsetzen des gefüllten Abdrucklöffels in den Mund des Patienten eine schnelle Aushärtung der Zubereitung unter Ausbildung einer präzisen Abformung erfolgt. Damit werden geringe notwendige Mundverweilzeiten erreicht und die Mundentnahmzeit ist auf fünf bis sieben Minuten, gemessen von Beginn der Mischung, einsstellbar. Prinzipiell sind Calcium-, Strontium-, Kalium-, Natrium- und Lithiumverbindungen als Verzögerer der kationischen Polymerisation von N-Alkyl-aziridinoverbindungen einsetzbar. Es wurde gefunden, daß die Einstellung des gewünschten Abbindeverlaufs und vorrangig die Erreichung langer Verarbeitungszeiten bei kurzen Mundentnahmzeiten mit Lithiumverbindungen besonders günstig ist.

Die Erdalkali- und Alkalimetallverbindungen können sowohl in gelöster als auch in feinteiliger, fester Form in die Basispaste eingebracht werden.

So ist es auch möglich, mit Erdalkali- und bzw. oder Alkalimetallverbindungen dotierte oder Erdalkali- und bzw. oder Alkalionen enthaltende anorganische Füllstoffe wie Silikate, Quarz, Diatomeenende oder feinteilige organische Polymere, die Alkaliverbindungen in adsorbiertter Form oder die Alkalimetallionen in gebundener Form enthalten, als Verzögerer einzusetzen.

Der Einsatz von Alkalimetallalkylverbindungen wie beispielsweise Butyllithium ist möglich. Bevorzugt werden jedoch Erdalkali- und bzw. oder Alkalimetallalkoholate eingesetzt, wie sie durch Umsetzung ausgesuchter, bevorzugt primärer, ein- oder mehrwertiger Alkohole mit den entsprechenden Methylanthen, Ethylaten oder Alkylen zugänglich sind.

Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind: Lithium-2-ethylhexylalkoholat, Lithiumlaurylalkoholat, Natriumalkoholat des Polytetrahydrofuranols mit einer Molmasse von 350 g/Mol, Lithiumalkoholat eines Mischpolyetherglykols aus Tetrahydrofuran- und Ethylenoxid-Einheiten mit einer Molmasse von 5800 g/Mol.

Eine besonders bevorzugte Verbindungsklasse der Alkaliverbindungen sind die Salze von Carbonsäuren, wobei die Carbonsäuren ein- oder mehrwertig sowie aliphatisch, olefinisch oder aromatisch sein können. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind: Calciumstearat, Calciumoleat, Strontiumoleat, Lithium-2-ethylhexanolat, Natriumpalmitat, Natriumstearat, Kaliumerucat, Natriumricinolat, Lithiumoleat, Lithiumdodecylbenzoat. Dieser Verbindungsklasse gehören auch die Erdalkali- und bzw. oder die Alkalimetallcarboxylate an, die aus oligomeren ein- und bevorzugt mehrwertigen Säuren und den entsprechenden Hydroxiden, Alkylen oder Alkoxiden zugänglich sind.

Solche oligomeren Säuren können beispielsweise carboxylfunktionalisierte Polyether, Polyester oder Acrylnitril-Bu-tadien-Copolymerate mit Molmassen von 500 bis 5000 g/Mol sein. Vorteilhaft einsetzbare, weil in der Basispaste gut lösliche Alkalicarboxylate sind aus Polyether- oder Polyesterpolyolen durch partielle Umsetzung der OH-Gruppen mit dem Anhydrid einer zweiwertigen Säure und anschließende Neutralisation mit Alkalihydroxiden, Alkalialkylen oder Alkalialkoxiden zugänglich.

Ein typischer Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Umsetzungsprodukt eines Caprolactontriools mit der Molmasse 540 g/Mol mit Maleinsäureanhydrid im Verhältnis OH-Gruppen: Anhydridgruppen von 1 : 0,4, das nachfolgend mit Lithiumhydroxid in das Lithiumcarboxylat umgesetzt wird.

Die beschriebenen Verzögerer können in unterschiedlicher Weise in die Basispaste eingebracht werden.

So können die löslichen Erdalkali- und bzw. oder Alkaliverbindungen zu jedem Zeitpunkt der Herstellung der Basiskomponente zugegeben werden.

Die an einen Feststoff adsorbierten Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen bzw. die Füllstoffe, die Erdalkali- und bzw. oder Alkalionen enthalten, werden bevorzugt gegen Ende des Mischvorgangs portionsweise in die Basiskomponente eingebracht. Die Zugabe mancher Alkoholate oder Carboxylate erfolgt zweckmäßigerweise als vorgefertigte Paste.

Beispielsweise können Calciumstearat, Calciumoleat, Natriumpalmitat, Lithiumricinolat, Lithiumerucat oder Lithiumoleat in Polyetherglykolen ggf. unter Zusatz von Wasser angeknnetet und in eine pastenförmige Konsistenz gebracht werden.

Die Zugabe dieser Verzögererpaste kann zu jedem Zeitpunkt der Basiskomponenten-Herstellung erfolgen, wird aber vorteilhafterweise gegen Ende der Knetung realisiert.

Der Bestandteil (F) wird in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basiskomponente, eingesetzt.

Als Verbindungen entsprechend Bestandteil (G), die die Gesamtmasse hydrophobieren, können organische Verbindungen eingesetzt werden, die völlig unterschiedlichen Verbindungsklassen angehören.

Gute Ergebnisse werden mit Kohlenwasserstoffen mit 6 bis 30 C-Atomen erzielt, die in der Basiskomponente gelöst werden oder in stabiler feinteiliger Form einarbeitbar sind. Die Kohlenwasserstoffe können aliphatisch und bzw. oder aromatisch sowie olefinisch sein und in verzweigter und bzw. oder linearer Form vorliegen.

Typische Beispiele sind Polypropylenöle oder Polyisobutylenöle. Mit Vorteil werden aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Polyphenylenverbindungen, Dibenzyltoluol und Dibenzylphenylmethan eingesetzt.

Weiterhin sind wachsartige Verbindungen mit Esterstrukturen verwendbar. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Esterwachse, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Bezeichnung Hoechst-Wachs E; F; X22 vertrieben werden.

Hydrophobierende Wirkungen können auch durch natürliche und synthetische Fette sowie durch aliphatische Carbonsäureamide erreicht werden.

Eine besondere Klasse der hydrophobierenden Verbindungen stellen die organischen Siliciumderivate und insbesondere die Siloxanderivate dar. Hierbei ist die Auswahl so zu treffen, daß eine ausreichende Verträglichkeit mit den anderen Bestandteilen der Basispaste vorliegt und das Anflockverhalten sowie die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten

Masse nicht negativ beeinflußt werden.

Für die Erzielung der hydrophobierenden Wirkung von Siliciumderivaten ist meist nur der Zusatz geringer Mengen dieser Verbindungen erforderlich.

Als besonders effektiv hat sich der Zusatz von bis zu 5 Gew.-% von Siliciumderivaten mit einem hohen Silicium-Phenyl-Anteil zur Basispaste erwiesen.

Eine deutliche hydrophobierende Wirkung kann auch mit Zusätzen von weniger als 1 Gew.-% dieser Siliciumverbindungen zur Basiskomponente erreicht werden.

Im allgemeinen wird der Bestandteil (G) in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basispaste, eingesetzt.

Die Polyole des Bestandteils (II) werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen, wie beispielsweise Polypropenglykolen des Molmassenbereiches 1000 bis 10 000 g/Mol und Polycaprolactonriolen des Molmassenbereiches von 300 bis 1000 g/Mol. Bevorzugt werden Mischpolyetherpolyole, die aus Propylenoxid-Einheiten und bzw. oder Ethylenoxid-Einheiten und bzw. oder Tetrahydrofuran-Einheiten bestehen, verwendet.

Der Bestandteil (H) wird in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basiskomponente, eingesetzt.

Die Verbindungen des Bestandteiles (I) entsprechen etwa denen des Bestandteiles (D), wobei jedoch in den meisten Fällen für die beiden Komponenten unterschiedliche Vertreter der beschriebenen Verbindungsklassen eingesetzt werden.

Die erfundengenäßen zweikomponentigen, kationisch aushärtenden Zubereitungen auf der Basis von N-Alkylaziridinoverbindungen können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente für das Verkleben von Substraten, für das Abdichten, das Beschichten und das Vergießen eingesetzt werden.

Dabei kann die Dosierung der beiden Komponenten nach Sicht (Stranglängenvergleich), nach Gewicht, über vordosierte Packungseinheiten und nachfolgende Handannäherung, aus Doppelkammerkartuschen mit statischem Mischrohr oder mittels Volumendosieranlagen mit nachgeschalteten statischem oder dynamischem Mischer erfolgen.

Zur Erzielung optimaler Ergebnisse ist eine hohe Mischgüte erforderlich. Dagegen ist die Toleranz des Mischungsverhältnisses im allgemeinen relativ groß und kann beispielsweise bei einem vorgegebenen Verhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 1 : 5 den Bereich 0.75 bis 1.25 : 5 umfassen, ohne daß einsatzbeschränkende Eigenschaftsänderungen feststellbar sind.

Die erfundengenäßen Zubereitungen können mit Vorteil zur Abformung von Gegenständen eingesetzt werden, wobei mit der Zubereitung gemäß der Erfindung aufgrund ihres hervorragenden Anfließverhaltens detailgetreue Abformungen erhalten werden.

Mit besonderem Vorteil werden die Zubereitungen gemäß der Erfindung bei der zahnmedizinischen und zahntechnischen Abformung eingesetzt.

Hierbei erweist sich das gute Anfließverhalten an den feuchten Zahn und das feuchte Zahnfleisch sowie die Unempfindlichkeit der Präzision der Abformung gegenüber Speichel und Blut als großer Vorteil.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

### Beispiele

Mit Hilfe von Laborknetern wurden die in Tabelle 1 beschriebenen Katalysatorkomponenten im 100 g-Maßstab hergestellt. Die Herstellung der Basiskomponenten, die in Tabelle 2 beschrieben sind, erfolgte im 500 g-Maßstab.

In Tabelle 3 sind die Mischungen zusammengestellt, die unter Verwendung der in Tabelle 1 beschriebenen Katalysatorkomponenten und der in Tabelle 2 beschriebenen Basiskomponente im jeweils angegebenen Gewichtsverhältnis untersucht wurden. Die Mischungen wurden durch Anspannen auf den Mischblock innerhalb von 30 Sekunden zubereitet und zur Bestimmung der in Tabelle 4 zusammengestellten Eigenschaften eingesetzt.

Die Mundentnahmzeit konnte als Mittelwert von jeweils 3 Abdrucknahmen an 3 verschiedenen Probanden in Form eines vollständigen Oberkiefer-Abdruckes ermittelt werden.

Alle Mischungen der erfundengenäßen Beispiele 1 bis 9 (Tabelle 3) ergaben Abdrücke, die nach der Entnahme aus dem Mund nicht klebrig waren und sich durch eine sehr gute Zeichnungsschärfe auszeichneten. Die Shore-A-Härte dieser erfundengenäßen Zubereitungen war so eingestellt, daß eine leichte Entnahme aus dem Mund und eine gute Weiterverarbeitung des Abdrucks möglich war.

Die Einzelkomponenten und auch die Mischungen zeigten keinen unangenehmen oder auffälligen Geschmack. Sie wurden von den Probanden der Abdrucknahme übereinstimmend als geschmacksneutral beschrieben.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

65

Tabelle 1  
Zusammensetzung der erfundungsgemäßen Katalysatorkomponenten

| Bestandteil   | Gew.-%            |                   |                   |                    |                  |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|
|   | K1                | K2                | K3                | K4                 | K5               |
| (A) - p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat<br>- Tetrafluoroborsäure (48%ig in Wasser)<br>- C15-Alkansulfonsäure   | 10,3<br>-<br>-    | 2,5<br>-<br>-     | 5,0<br>-<br>-     | -<br>10,0<br>-     | 8,4<br>-<br>-    |
| (B) - Umsetzungsprodukt eines Trisaziridinopolyethers mit einer Iminoäquivalentmasse von 2150 mit Tetrafluoroborsäure im Molverhältnis 1:3<br>- Umsetzungsprodukt eine Bisaziridino-polyethers mit einer Iminoäquivalentmasse von 3120 mit p-Toluolsulfonsäure im Molverhältnis 1:2,4<br>- Umsetzungsprodukt eine Trisaziridinopolyethers mit einer Iminoäquivalentmasse von 170 mit p-Toluolsulfonsäure im Molverhältnis 1:4 | 0,3<br>-<br>-     | 55,0<br>-<br>-    | 3,5<br>-<br>-     | -<br>0,1<br>-      | -<br>3,0<br>-    |
| (C) - Polypropylenglykol mit einer Molmasse von 7800<br>- Poly(ethylenglykolen,propylen)glykol mit einer Molmasse von 3400<br>Acetyltributylcitrat  | 15,0<br>59,4<br>- | 13,0<br>23,0<br>- | 50,4<br>30,0<br>- | -<br>72,9<br>-     | -<br>77,6<br>-   |
| (D) - feindisperse Kieselsäure, hydrophil<br>- Diatomeenerde<br>- Farbpaste, rot  | 8,0<br>6,0<br>1,0 | 5,5<br>-<br>1,0   | 10,1<br>-<br>1,0  | 11,0<br>5,0<br>1,0 | 10,0<br>-<br>1,0 |

Tabelle 2  
Zusammensetzung der erfundungsgemäßen Basiskomponenten

| Bestandteil   | Gew.-% |      |      |      |      |
|---|--------|------|------|------|------|
|   | B1     | B2   | B3   | B4   | B5   |
| (E)   |        |      |      |      |      |
| - Gemisch aus Bisaziridinopolyethern mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3190, hergestellt aus einem Polycetherdiol, das aus Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,3 besteht, mit einem Gehalt von cyclischen oligomeren Polyethern von 0,2 %. | 45,0   | 52,0 | 47,0 | 51,0 | 55,0 |
| - Gemisch aus Trisaziridinopolyethern mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 2150, hergestellt aus einem Polyethylentriol, das aus Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,8 besteht, mit einem Gehalt an cyclischen oligomeren Polyethern von 4 %  | 10,0   | -    | 5,0  | -    | -    |
| (F)   |        |      |      |      |      |
| - Lithiumoleat  | -      | 2,0  | -    | -    | -    |
| - Lithiumsalz einer Polyethylenglykoldicarbonsäure, Molmasse : 800 g/mol  | 1,7    | -    | -    | -    | -    |
| - Calciumstearat  | -      | 0,5  | -    | -    | -    |
| - Umsetzungsprodukt von Polycaprolactontriol mit der Molmasse von 540 mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 0,4, neutralisiert mit Lithiumhydroxid   | -      | -    | -    | -    | 1,5  |
| - Diatomeenerde, behandelt mit Lithiumhydroxid  | -      | -    | 8,0  | -    | -    |
| - Lithiumalkoholat, hergestellt aus Butyl-Lithium und einem Mischpolyetherdiol mit der Molmasse 5870 g / Mol  | -      | -    | 14,3 | -    | -    |
| (G)   |        |      |      |      |      |
| - Hydriertes Pflanzenöl   | 13,0   | 12,3 | 10,3 | 13,7 | 10,1 |
| - Dibenzyltoluol  | 10,0   | -    | 10,0 | 8,0  | 14,9 |
| - Benzyl diphenylmethan   | -      | 15,0 | -    | -    | -    |
| - Dietyl adipat   | -      | -    | -    | 11,0 | -    |
| (H)   |        |      |      |      |      |
| - Polypropylentriol mit einer Molmasse von 6300   | 6,2    | 5,0  | 3,2  | -    | 4,5  |
| - Poly(propylen, ethylen)diol mit einer Molmasse von 3400   | -      | -    | 4,0  | -    | -    |
| (I)   |        |      |      |      |      |
| - Diatomeenerde   | 12,1   | 11,2 | 10,5 | -    | 12,0 |
| - Farbpaste, grau   | 2,0    | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 2,0  |

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

**Tabelle 3**  
**Beispiele**

| Bestandteil  | Beispiele - Nr. |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | 1               | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| Verwendete Katalysatorkomponente<br>(gemäß Tabelle 1)              | K1              | K1   | K1   | K2   | K3   | K4   | K4   | K5   | K5   |
| Verwendete<br>Basiskomponente<br>(gemäß Tabelle 2)                 | B2              | B3   | B5   | B5   | B4   | B2   | B3   | B1   | B3   |
| Gewichtsverhältnis:<br>Katalysatorkomponente<br>zu Basiskomponente | 1: 5            | 1: 5 | 1: 4 | 1: 6 | 1: 5 | 1: 5 | 1: 5 | 1: 5 | 1: 5 |

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60

**Tabelle 4**  
Ergebnisse der Ausprüfung der Mischungen gemäß den Beispielen 1 bis 9 (s. Tabelle 3)

| Eigenschaft                          | Beispiele - Nr. |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                      | 1               | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| Verarbeitungszeit (23° C)<br>Minuten | 2,5             | 2,3 | 2,2 | 2,1 | 2,7 | 3,1 | 2,7 | 2,3 | 2,2 |
| Mundentnahmzeit<br>Minuten           | 6,0             | 5,5 | 5,5 | 7,0 | 5,0 | 6,0 | 5,0 | 5,5 | 5,0 |
| Härte (Shore A)                      | 46              | 48  | 50  | 42  | 47  | 44  | 44  | 48  | 45  |

**Vergleichsbeispiel**

Entsprechend der Lehre der Patentschrift EP-A-0 110 429, Beispiele 1 bis 4, wurde eine Katalysatorkomponente, bestehend aus 25,1 Gew.-%  $\beta$ -(S-Lauryl-S-ethylsulfonium)-butyronitrilfluoroborat in 74,9 Gew.-% Di-2-ethylhexylphthalat mit einer Basiskomponente, enthaltend 56,7 Gew.-% eines Bis-aziridino-polyethers mit einer Molmasse von 6200 g/Mol, 0,5 Gew.-% 1-Laurylimidazol, 18,7 Gew.-% Diatomenerde, 12,3 Gew.-% hydriertem Rindertalg und

65

11.8 Gew.-% Benzylidiphenylmethan im Gewichtsverhältnis 1 : 5 gemischt.

Die Verarbeitungszeit der Mischung bei Raumtemperatur betrug 2,8 Minuten.

- Es wurde eine Abdrucknahme an drei Probanden durchgeführt und eine Mundentnahmzeit von 6 Minuten ermittelt. Alle Probanden empfanden während der Abbindung einen unangenehmen Geschmack.

5

Patentansprüche

1. Zweikomponentige kationisch aushärtende Zubereitung auf der Basis von Aziridinopolyethern, bestehend aus einer Katalysatorkomponente und einer Basiskomponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkomponente enthält:

- (A) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer Säure, und/oder
- (B) 0,01 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Aziridiniumsalzes einer Säure,
- (C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels für die Bestandteile (A) und (B),
- (D) 0 bis 80 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemiteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen,

10 wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente, bezogen sind, und die Basiskomponente enthält:

- (E) 5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches von N-Alkylaziridinopolyolethern mit Iminoäquivalentmassen von 160 bis 5000 g/Mol,
- (F) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer die kationische Polymerisation verzögernden Verbindung,
- (G) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer die Gesamtmasse hydrophobierenden Verbindung,
- (H) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyols,
- (I) 0 bis 50 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemiteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen,

15 wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Basiskomponente bezogen sind, und

wobei die Komponenten getrennt gelagert und zur Verarbeitung in einem Gewichtsverhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 5:1 bis 1 : 20 miteinander gemischt werden.

20 2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten zur Verarbeitung in einem Gewichtsverhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 1 : 1 bis 1 : 10 miteinander gemischt werden.

25 3. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkomponente die Bestandteile (A) bis (D) in den folgenden Mengen enthält:

- (A) 2 bis 12 Gew.-%
- (B) 0,05 bis 90 Gew.-%
- (C) 10 bis 60 Gew.-%
- (D) 5 bis 30 Gew.-%

30 und die Basiskomponente die Bestandteile (E) bis (I) in den folgenden Mengen enthält:

- (E) 30 bis 60 Gew.-%
- (F) 0,2 bis 10 Gew.-%
- (G) 5 bis 30 Gew.-%
- (H) 2 bis 10 Gew.-%
- (I) 5 bis 30 Gew.-%

35 4. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (A) mindestens eine starke Säure, ausgewählt unter Hexafluoroantimonsäure, Hexafluorophosphorsäure, Tetrafluoroborsäure, enthält.

40 5. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (A) mindestens eine Sulfonsäure enthält.

6. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (A) p-Toluolsulfonsäure in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente, enthält.

50 7. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (B) ein Aziridiniumsalz, hergestellt aus mindestens einer Verbindung mit mindestens einer und bevorzugt mehreren N-Alkylaziridinogruppen sowie einer Säure nach den Ansprüchen 4 bis 6, enthält.

8. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Säure, entsprechend Bestandteil (A) und Aziridiniumsalz, entsprechend Bestandteil (B) 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 5, beträgt.

55 9. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Verdünnungsmittel, entsprechend Bestandteil (C), ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen, aromatenreichen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Polyphenylenverbindungen und mehrfach Phenyl-substituierten Alkanen, ein- und mehrfunktionellen Estern von ein- oder mehrbasischen Säuren, wie Phthalinsäure oder Zitronensäure, oder Estern oder Amiden von Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren.

10. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der N-Alkylaziridinopolyether zu mindestens 60% aus Polyetherverbindungen, die mindestens zwei Aziridinogruppen tragen, oder zu mindestens 5% aus Polyether-Verbindungen, die mindestens drei Aziridinogruppen tragen, besteht.

60 11. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der N-Alkylaziridinopolyether aus Mischpolyether-Derivaten hergestellt wird, die Ethylenoxid- und Tetrahydrosuranheiten im molaren Einbauverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 5 und bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 4 enthalten.

65 12. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole entsprechend Bestandteil

# DE 197 53 456 A 1

(F) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen und Mischpolyetherpolyolen, die aus Propylenoxid-Einheiten und bzw. oder Ethylenoxid-Einheiten und bzw. oder Tetrahydrofuran-Einheiten bestehen.

13. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobierende Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatenreichen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Polyphenylenverbindungen und mehrfach Phenyl-substituierten Alkanen, und organischen Siliciumderivaten, vorzugsweise Siliciumderivaten mit einem hohen Silicium-Phenyl-Anteil.

14. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die verzögernde Verbindung, entsprechend Bestandteil (H), eine Alkalimetallverbindung, vorzugsweise eine Lithiumverbindung und insbesondere ein Lithiumsalz einer Carbonsäure ist.

15. Verwendung der Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 14 für das Verkleben, Abdichten, Beschichten und Vergießen von Substraten.

16. Verwendung der Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 14 für das Abformen von Gegenständen, insbesondere für die Herstellung von dentalen Präzisionsabdrücken.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65